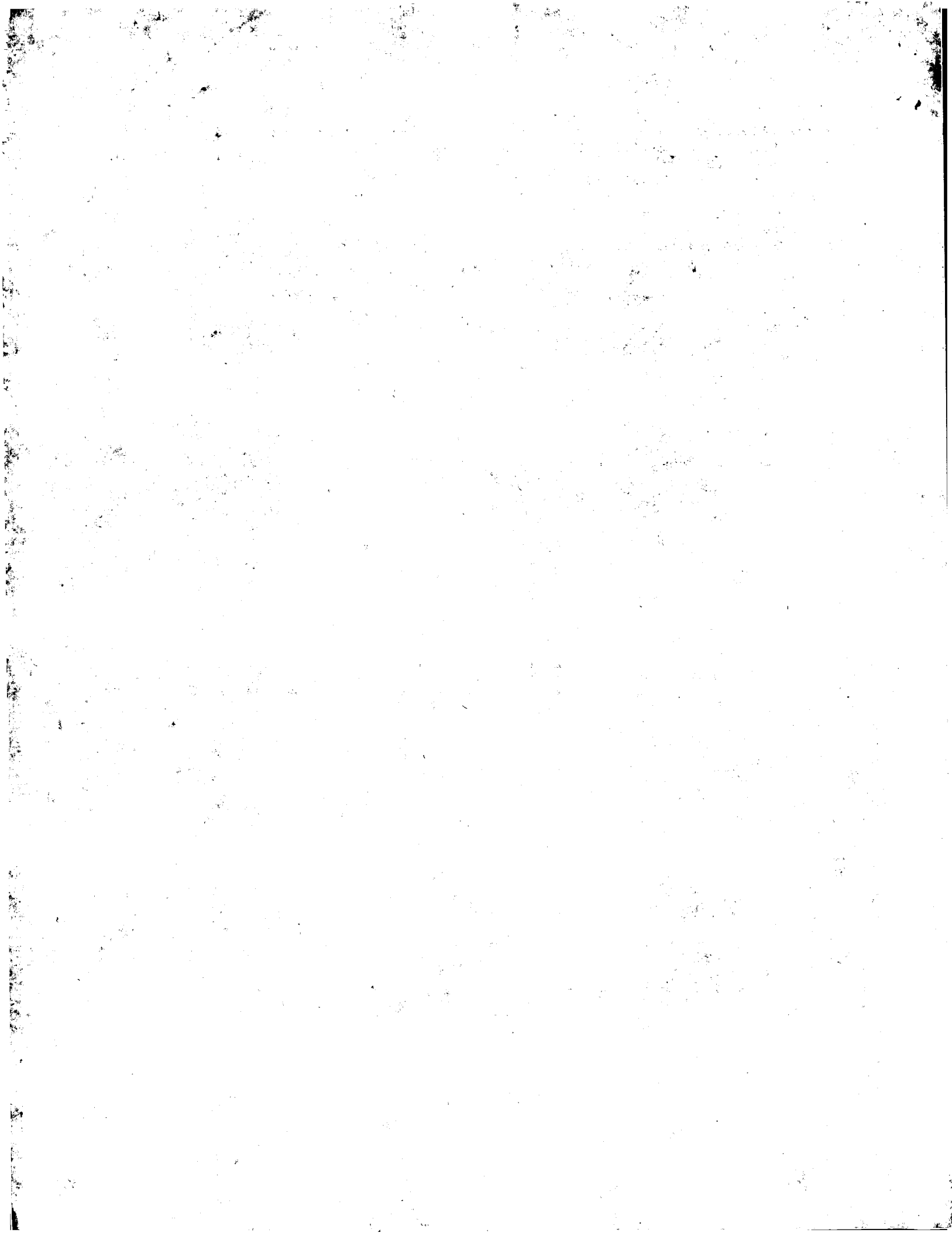


\*File 347: JAPIO data problems with year 2000 records are now fixed.  
Alerts have been run. See HELP NEWS 347 for details.

	Set	Items	Description
	---	-----	-----
? S	PN=44006397		
	S1	0	PN=44006397
? S	PN=JP 45026478		
	S2	0	PN=JP 45026478
? S	PN=41020153		
	S3	0	PN=41020153
? S	PN=42027596		
	S4	0	PN=42027596



B-345

? S PN=44006397

S1 0 PN=44006397

? S PN=JP 45026478

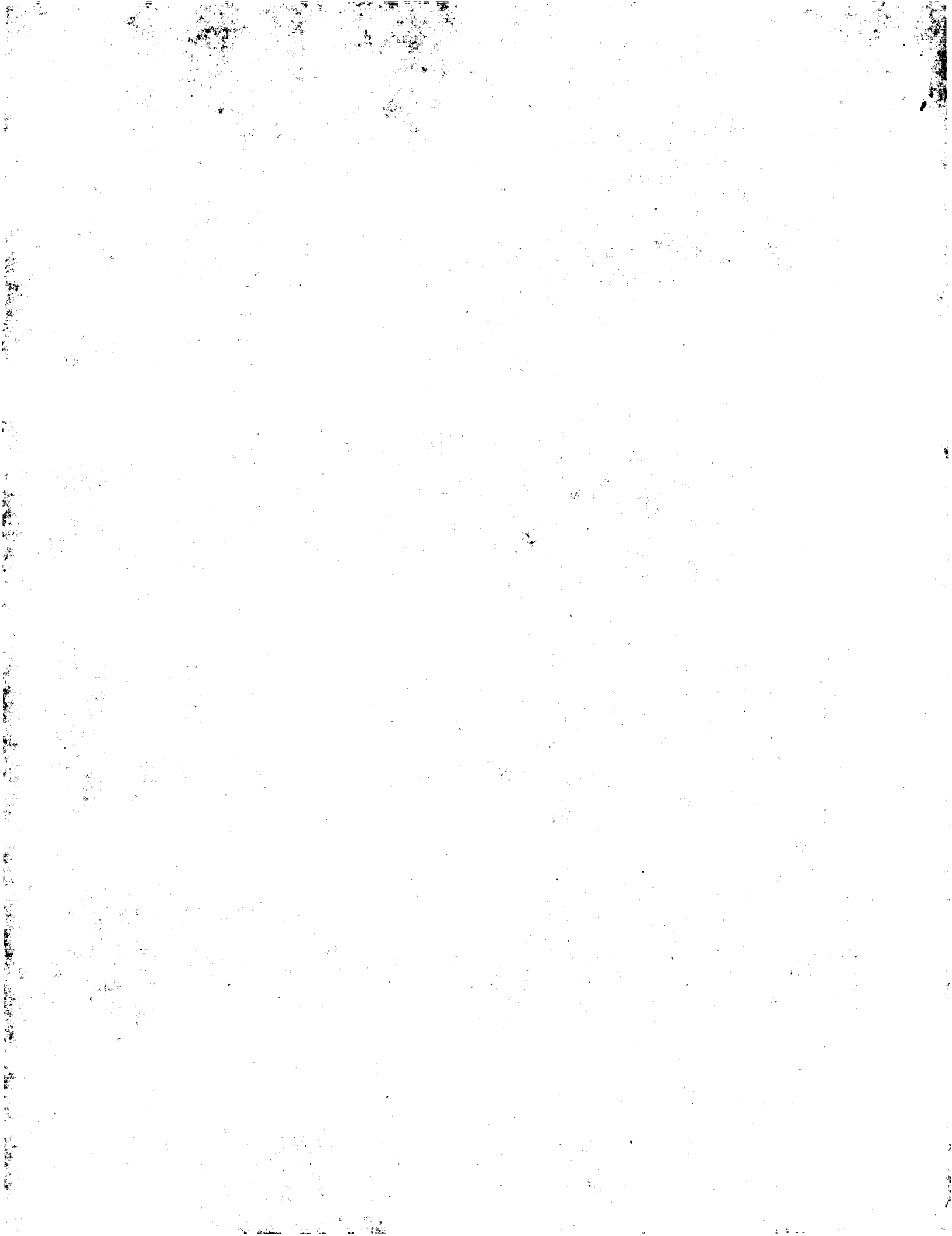
S2 0 PN=JP 45026478

? S PN=41020153

S3 0 PN=41020153

? S PN=42027596

S4 0 PN=42027596



? s pn=jp 42027596  
S2 0 PN=JP 42027596  
? s pn=jp 44006397  
S3 0 PN=JP 44006397  
? s pn=jp 45026478  
S4 0 PN=JP 45026478  
? s pn=jp 41020153  
S5 0 PN=JP 41020153  
? s pn=jp 55042752  
S6 1 PN=JP 55042752



新規な電子写真印刷用トナー

特	昭	39-39078
出願日	昭	39.7.14
		特許第508499号の追加
発明者	浜	欣二郎
		西宮市鳴町小松堀の内51
同	末	田佳久
		箕面市桜ヶ丘730住友化学桜泉寮
同	原	崎勇次
		静岡市用宗110株式会社巴川製紙所製紙技術研究所内
同	長	谷川晴夫
	同	所
同	西	川四良
	同	所
出願人	住	友化学工業株式会社
		大阪市東区北浜5の15
代表者	大	谷一雄
出願人	株	式会社巴川製紙所
		東京都中央区京橋1の6
代表者	篠	田敏
代理人	弁	理士 浅村 久 外2名

## 発明の詳細な説明

電子写真印刷の方式はいろいろ知られているが一例を挙げれば、酸化亜鉛のような光導電性微粒子を合成樹脂中に分散したものを紙のような支持体上に塗布して光導電層を設けたものに暗所でコロナ放電により、一様に帯電させた後、原稿の光像をその面上に結ばせることにより静電潜像を得、着色剤微粉末（以下トナーと呼ぶ）を付着させて、現像し、加熱または溶剤蒸気により定着して原稿に対応した永久可視像を得ることを原理とする。

その他の例としては前記において光導電層に非結晶セレンを使用する方法。光導電層の代りに絶縁性高分子皮膜を使用して、この皮膜上に原稿または信号に対応した直接帯電を行うことにより、貯電潜像を得る方法なども行われているが、いずれも現像過程にトナーが適用される。

本発明は上記の電子写真印刷方式に用いるすぐ

れた性質を有するトナー組成物に関するものである。

実際に電子写真印刷の現像を行う場合、現像剤としてトナーすなわち、染料または顔料ないいはその両者を溶解または分散して保持せしめた天然樹脂または合成樹脂ないいは、その混合物の微粉末とキャリアと呼ばれる必要に応じて表面処理した微細なガラス球または鉄粉あるいは塩化ナトリウム、塩化カリウムのような無機塩とからなる混合物ないいは気体または絶縁性の液体が一般に使用される。

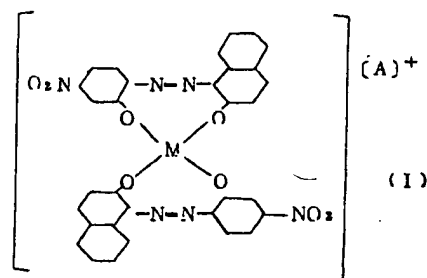
現象操作に際して、トナーは、接触または摩擦電氣によつて荷電を生じる。

前に説明した方式のうちで例えば、光導電層に酸化亜鉛を用いる方式では光導電層は負のコロナ放電により帯電する必要があり、鮮明な印刷を得るためにはトナーの荷電はできるだけ大きく含有する染料、顔料の色相が美しくかつ着色力が高いことが望まれる。

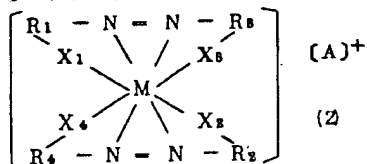
その上、染料、顔料が光あるいは相当程度の熱に対して堅牢なことも印刷物の保存上必要なことである。

従米、電子写真印刷用のトナーに用いられる染料、顔料として一般に知られているのはSpirit Nigrosine SS, Carbon Black (以上American Ink Maker 1962・NOV. P. 33~34) Cellitonschwarz BTNB, Setacylschwarz GSP, Sudanschwarz, Crystal Violet (以上、特公昭38-448号)等であるが、これらはいずれも荷電、色相、着色力、堅牢度の四要素を満足させるには程遠いものである。

我々は、この種、現像剤の研究に努力を重ねた結果、先に、トナー中に次の一般式(I)



(式中、MはCrまたはCoを、[A]<sup>+</sup>はアルカリ金属イオン、アルカリ土金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、脂環族アンモニウムイオン、異節環状アンモニウムイオンを表わす。)を有する染料を用いることによつて極めて優れた結果を得ることを知つたが、さらに詳細に検討した結果、次の一般式(2)



で表わされる染料も同様に優れた結果を得ることを知つた。

(式中、MはCrまたはCoを、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は非置換またはカルボン酸基、スルホン酸基などのイオン化置換基以外の置換基により置換されたフェニレン残基を、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>は金属化可能な基のオルト位置でカップリングする非置換またはカルボン酸基、スルホン酸基等のイオン化置換基以外の置換基により置換されたカップリング成分の残基を表わし、X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>は-O-または-COO-を、X<sub>3</sub>とX<sub>4</sub>は-O-または-NH-を表わし、これらR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>とX<sub>4</sub>は同じであつても異つていても良く、[A]<sup>+</sup>は、アルカリ金属イオン、アルカリ土金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、脂環族アンモニウムイオン、異節環状アンモニウムイオンを表わす。ただし、一般式(2)中で式(1)に相当するものを除く。)

一般に、トナーに用いられる樹脂として、ロジン、ゴム、コパール、エチルセルローズ、エジブトアスファルトをはじめポリスチレン、ポリ塩化ビニール等が知られており、特に最後の二つが代表的であり、トナーの製造はこれらの樹脂の中に染料ないし顔料を溶解ないし分散させた後粉砕するか、染料と樹脂とを溶剤に溶解した後、噴霧乾燥することによつて行われるのが常であるが、上述の一般式(2)の染料はこれら樹脂中に溶解する場合に際し、極めて溶解度が大きいので、均一に濃厚な着色ができて印刷の色が濃厚であるばかりでなく、さらに最も好ましい点は、このようにして造つたトナーは極めて大きい負電荷を得るので、静電吸引ないしは反撥力が大きい結果、輪郭が鮮明で、しかも周辺効果のない印刷が得られることである。

なお、色相は上述の一般式においてMがCrで

あるものは対応するCo含有染料よりも一般に深色であり、構造と色調の関係については実施例に示すように全く任意の色調を得ることは可能であり、また、一般式に相当する染料を任意の割合に配合して使用することも勿論可能であるので、電子写真によるカラー印刷の方面への応用が期待できる。

一方、生じる負荷電の大きさは、上述の一般式(2)の[A]<sup>+</sup>の種類によつて影響される。ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオンを用いた場合でも、従来知られている色素に比べると、はるかに高い荷電を有し、実用に供し得るトナーをつくることができるが、特に好ましいのは、無機または有機のアンモニウムイオンを用いることであつて、一般に金属イオンを用いた場合の二倍以上の電荷を生ぜしめることができる。

本発明の一般式(2)を有する染料の製造は、公知の方法により行われ、ジアゾ成分としては、例えばO-アミノフェノール類、アントラニル酸類等を、アゾ成分としては、例えばナフトール類、ナフチルアミン類、フェノール類、ピラゾロン類、アセト酢酸アニリド類等を用いてカップリングさせて得られる一般にラニール染料として知られるモノアゾ染料を公知の方法、例えば該当アミンの存在下に金属化と同時に直接に、反応させるかまたは金属化後、該当アミンと反応して得られるものである。

本発明で使用する染料のアンモニウムイオンとして、良い結果を得るものとしては、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>をはじめ次のような有機アミンから導かれるものである。

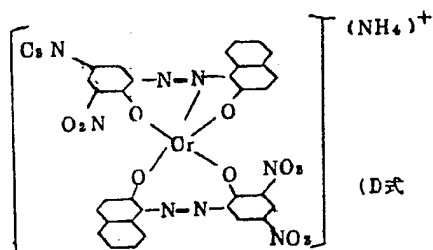
すなわち、脂肪族アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、n-ブチルアミン、n-オクチルアミン、n-ドデシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等、脂環族アミンとしては、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等、異節環状アミンとしては、ピリジン、ピコリン、モルホリン等である。

本発明においては、説明を判りやすくする為に主として光導電層に酸化亜鉛を用いる方式について述べたが、トナーに要求される性質は他の電子写真印刷の方式においても全く同じであるので、本発明は光導電層に酸化亜鉛を用いた方式に限定されるものではない。

例 1



(1)式で示される染料10gをポリスチレン樹脂のペレット50gとともにタンブラーに加えて混合した後、押出成型機にかけて200~220°Cで練合しながら、線状に押し出し水中に導いて固化させた後、切斷して着色ペレットとした。これをステンレス製ボールミルに入れて平均粒子径が10ミクロン程度となるまで磨砕してトナーを得た。トナーの帯電量はフアラデーチューブと電位計を組合せた装置による測定結果は、155V/gであつた。このトナーにキャリアーとして約250メッシュの鉄粉を3:10の重量比で混合して陰画から陽画を現出する電子写真印刷用現像剤を得た。



酸化亜鉛100部をスチレン樹脂30部を含む有機溶媒の溶液中に分散したものを紙に塗布して光導電層を設けた電子写真紙に、暗所で6000Vのコロナ放電により負に帯電させ、次いで、マイクロフィルムの陰画を通して光像を結ばせ静電潜像を形成させた後、上述の現像剤をマグネットに流した。この際、トナーは光の当たった個所に付着するのでこれを弱く熱し(120°C)定着して、陽画の印刷を得た。

この印刷のコントラストは極めて良好であり、色相は緑味のチャコール灰色で濃度が高く、カブリが全くなつた。さらにこの印刷した電子写真紙をエッチング処理により、トナーの付着してない光導電層を親水性となし、トナーの付着した個所は、疎水性を保持せしめ平版印刷用原板として使用することができた。

上述の現像剤はまた光導電層の代りに絶縁性高分子皮膜上に原稿に対応した正の直接帯電により静電潜像を形成したものに適用することにより、鮮明でカブリのない陽画が得られることは勿論である。

#### 例 2

Ⅳ式で示される染料10gを塩化ビニル樹脂100部中に熱ロールにより溶解、分散せしめた後、ステンレス製容器に入れて放冷した。このものをハンマーミルで粗粉砕し、次いで鉄製ボール

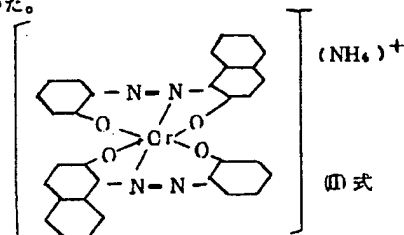
ミルで平均粒子径が5ミクロンになるまで微粉砕してトナーを得た。

トナーの帯電量は例1と同一条件での測定値は、-165V/gであつた。

このトナー3gを直径約300ミクロンのガラス球100g中に混合して現像剤を得た。アルミ上に厚さ40ミクロンに蒸着した非結晶セレン板上に暗所において正のコロナ放電により一様に約500Vの帯電後、原稿を通して光照射して原稿に対応した静電潜像を生ぜしめ、この表面に前述の現像剤を流せばトナーが光の当たらない個所に付着する。これを一般の紙に転写し溶剤蒸気によって定着して、極めて鮮明で濃度の高い陽画が得られた。

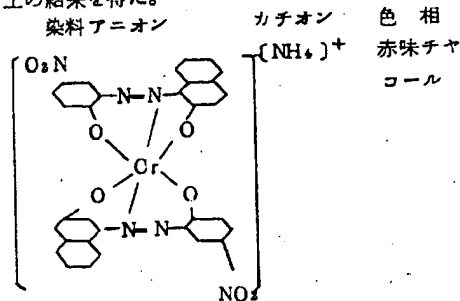
#### 例 3

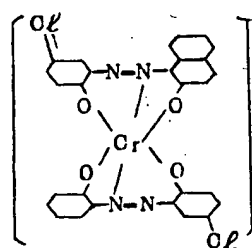
トナー1gをキャリアーすなわちミネラルターベン100g中に分散させた現像剤を例1と同様の静電潜像を有する電子写真紙表面に接触させて直ちに鮮明な陽画を得た。後、弱く加熱(50°C)してミネラルターベンを蒸発せしめて定着し、極めて良好な印刷物を得た。かくして電子写真印刷によつて得た色相は、紫色のチャコール灰色であつた。



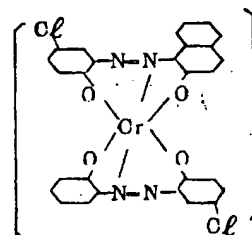
#### 例 4

上述の実施例1および2における(D式化合物ないしⅣ式化合物の代りに下記染料を用いて同様に実施したところそれぞれ負電位で120V/g以上の結果を得た。

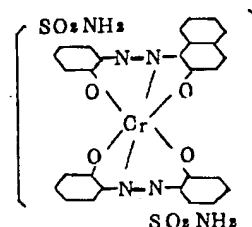




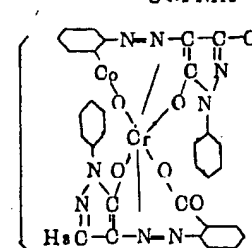
$[\text{NH}_4]^+$  紫色



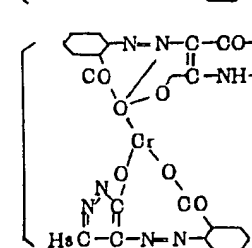
$[\text{NH}_4]^+$  紫色  
CH<sub>3</sub>  
CH<sub>3</sub>



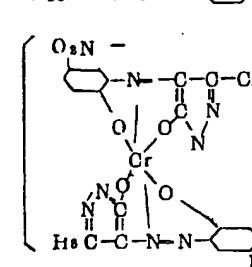
$[\text{NH}_4]^+$  紫色



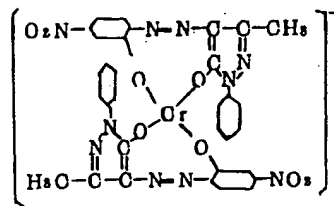
$[\text{NH}_4]^+$  橙色



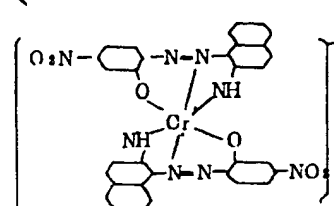
$[\text{H}_3\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3]^+$   
CH<sub>3</sub>  
CH<sub>3</sub>  
橙色



$[\text{NH}_4]^+$  赤色



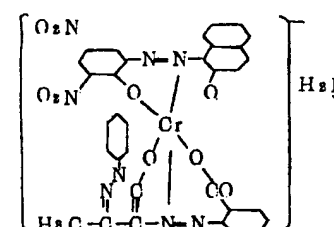
$[\text{NH}_4]^+$   
鮮明ボル  
ドー色



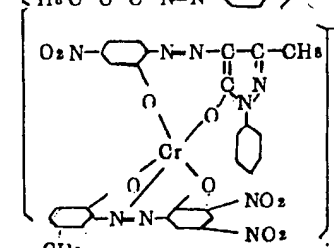
$[\text{NH}_4]^+$   
鮮明緑色

同上

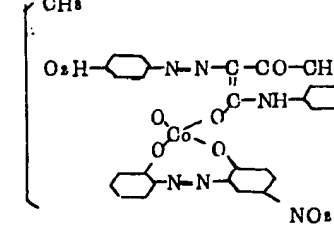
$[\text{NH}_4]^+$   
鮮明緑色



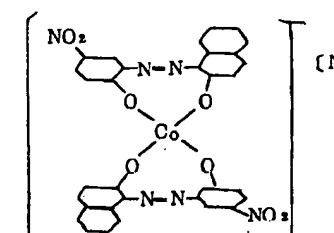
$[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2]^+$   
褐色



$[\text{H}_3\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3]^+$   
褐色



$[\text{NH}_4]^+$   
褐色



$[\text{NH}_4]^+$   
帯青灰色

特 公 昭 3 7 - 4 6 9 5

